

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/44278 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 89/00,
1/02, D01F 4/06, 2/00, D06M 13/123

(DE). BERGHOF, Klaus [DE/DE]; Am Bahndamm 3b,
07407 Rudolstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/04436

(74) Gemeinsamer Vertreter: THÜRINGISCHES IN-
STITUT FÜR TEXTIL - UND KUNSTSTOFF -
FORSCHUNG E.V.; Breitscheidstrasse 97, 07407 Rudol-
stadt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. November 2001 (24.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AL, AU, BA, BG,
BR, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, EC, EE, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KP, KR, LK, LT, LV, MX, NO, NZ, OM,
PH, PL, RO, SG, SI, SK, UA, US, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 59 111.6 28. November 2000 (28.11.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US*): THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL -
UND KUNSTSTOFF - FORSCHUNG E.V. [DE/DE];
Breitscheidstrasse 97, 07407 Rudolstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BÜRGER, Horst
[DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 12, 07407 Rudolstadt
(DE). TAEGER, Eberhard [DE/DE]; Nr. 26, 07407
Weissbach ü. Rudolstadt (DE). EILERS, Markus
[DE/DE]; An den langen Bergen 7, 07407 Rudolstadt

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROTEIN SHAPED BODY AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF ACCORDING TO THE NMMO
METHOD

(54) Bezeichnung: PROTEINFORMKÖRPER UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG NACH DEM NMMO-VER-
FAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing protein shaped bodies from globular proteins according to the NMMO method, and to the protein shaped bodies themselves that are made from globular proteins according to the NMMO method. According to the invention, a suspension consisting of aqueous NMMO and of these pre-cross linked proteins is transferred into a spinning solution, whereby the suspension contains a polysaccharide and/or a polysaccharide is added to the extrusion solution. The spinning solution is extruded into a precipitation bath through a form tool and through an air gap. Afterwards, the shaped body is washed with an aqueous liquid without the use of solvents and is subsequently hardened using known cross linking reactions. The produced solutions are processed for a diverse product-oriented processing, preferably on the basis of known wet and dry / wet spinning techniques, optionally in conjunction with multi-constituent spinning techniques. The produced solutions can be processed using spin casting or other shaping techniques in order to produce, by these means, e.g. monofil and polyfil filaments, staple fibers, microfibers, non-wovens, sheetings, membranes, coatings, films or other shaped bodies.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Protein-Formkörpern aus globulären Proteinen nach dem NMMO-Verfahren sowie Protein-Formkörper aus globulären Proteinen nach dem NMMO-Verfahren. Eine Suspension aus wässrigem NMMP und diesen vorvernetzten Proteinen wird in eine Spinnlösung überführt, wobei die Suspension ein Polysaccharid enthält und/oder der Extrusionslösung ein Polysaccharid zugegeben wird. Die Spinnlösung wird durch ein Formwerkzeug und durch einen Luftspalt in ein Fällbad extrudiert, der Formkörper anschließend mit wässriger Flüssigkeit lösungsmittelfrei gewaschen und über bekannte Vernetzungsreaktionen nachgehärtet. Die hergestellten Lösungen sind für eine vielfältige produktorientierte Verarbeitung, vorzugsweise auf der Basis bekannter Naß- und Trocken/naß-Spinntechnologien, gegebenenfalls in Kombination mit Multikomponentenspinntechnologien verarbeitet werden, um auf diesem Wege beispielsweise mono- und polyfile Filamente, Stapelfasern, Mikrofasern, Vliese, Folien, Membranen, Beschichtungen, Filme oder andere Formkörper zu produzieren.

WO 02/44278 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

[Beschreibung]

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Protein-Formkörpern aus globulären Proteinen nach dem NMMO - Verfahren sowie Protein - Formkörper aus globulären Proteinen
5 nach dem NMMO-Verfahren. Globuläre Proteine im Sinne der Erfindung sind Proteine, die eine kugelförmige Tertiärstruktur aufweisen und in Wasser und/oder Salzlösungen löslich sind. Beispiele hierfür sind unter anderem das Casein (Milchprotein), das Zein (Maisprotein) und das Ardein (Erdnußei-
10 weiß). Mit Protein-Formkörpern sind im Folgenden proteinhaltige Formkörper aus globulären Proteinen gemeint.

[Stand der Technik]

Die Herstellung von regenerierten Protein - Fasern durch Auflösen der Proteine und Verspinnen dieser Lösungen direkt
15 in ein Koagulationsbad (Naßspinnverfahren) bzw. in einen klimatisierten Fallschacht (Trockenspinnverfahren, CH 232 342) ist seit langem bekannt. Dabei tritt die Verarbeitung nach dem Trockenspinnverfahren gegenüber dem Naßspinnverfahren deutlich in den Hintergrund. Die erste Proteinfaser wurde 1894 von A. Millar aus Gelatine hergestellt (Vandura), Caseinfasern aus in Eisessig gelöstem Casein wurden ihm im GB 6 700 und US 625 345 geschützt. F. Todtenhaupt fand in Natronlauge ein wesentlich billigeres und leichter handhabbares Lösungsmittel für Casein und koagulier-
20 te die Fäden in einem Schwefelsäure und Glaubersalz enthaltenden Fällbad, dem zur Faserstabilisierung Formaldehyd zugesetzt war (DE 170 051; DE 178 985; DE 183 317; DE 203 820). Großtechnische Bedeutung hat erstmals das sogenannte Lanital-Verfahren (GB 483 731; FP 813 427; US 2'297
30 397; US 2 338 916) erlangt, nach dem Casein (durch Säurefällung aus Milch gewonnen) in verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung anschließend in ein schwefelsaures Fällbad versponnen wurde. Zur Härtung der Fasern/ Filamente erfolgt

eine Behandlung in einem formaldehydhaltigen Härtebad. Neben Casein lassen sich auch andere Proteine, gewinnbar z.B. aus Mais-, Erdnuß-, Sojabohnen-, Baumwollsamensamen und Fischprotein, als Rohstoff verwenden.

- 5 Außer den reinen Proteinfasern lassen sich nach dem Naßspinnverfahren auch Verformungsprodukte aus Gemischen einer Caseinlösung und einer Cellulosexanthogenatlösung herstellen, sowie mineralisierte Caseinfasern durch Zusatz von Natrium- bzw. Kaliumsilicatlösung oder einer Lösung alkalilöslicher
- 10 Metallsalze, wie Zink- oder Aluminiumverbindungen (GB 483 731; US 2 548 357). Das US 2 211 246 beschreibt die Verwendung von verdünnter Ammoniaklösung anstelle verdünnter Natronlauge als Lösungsmittel. Weiterhin ist ein Verfahren bekannt, nach dem Proteine in Dichloressigsäure bzw. Trichlo-
- 15 ressigssäure gelöst und in reinem Wasser oder in Methanol, Ethanol oder wäßrigem Ethanol koaguliert werden (GB 684 506).

Die Härtung der Proteinformkörper nach der Koagulation ist erforderlich, um die durch Streckung orientierten Polypeptidketten über Vernetzungen zu fixieren. Als Härtemittel eignen

20 sich neben Formaldehyd andere Aldehyde und Dialdehyde sowie z.B. auch Aluminiumsulfat, Formamid, Dimethylolharnstoff. Daneben werden in der Literatur noch verschiedene Verfahren zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Fasern beschrieben. Dies kann über eine Acetylierung (Ind. Engng. Chem. 36, 1171; Textile Res. J. 18), über eine Formaldehydbehandlung (Textile

25 Res. J. 20, 95), über eine Behandlung mit Siliciumhalogeniden (Ind. Engng. Chem. 36, 1171; Textile Res. J. 18, 746), über eine mineralische Gerbung (H. Bieri, Dissert. Bern, 1947), durch Desaminierung oder über eine Veresterung (GB 690 492)

30 erfolgen. Allen diesen Verfahren gemein ist die hohe Anzahl an Prozeßstufen sowie die Verwendung von zum Teil bedenklichen Chemikalien, die hohe Produktions- und Investkosten verursachen sowie aufwendige Einrichtungen zur Einhaltung der

gesetzlichen Vorgaben zur Reduzierung der Umweltbelastung erfordern.

Die Herstellung cellulosischer Formkörper durch Auflösen der Cellulose in dem tertiären Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) und Verspinnen dieser Lösungen über einen Luftspalt in ein wässriges Fällbad ist vielfach beschrieben worden (z.B. US 4,246,221, DE 42 19 658, DE 42 44 609, DE 43 43 100, DE 44 26 966). Ein Verfahren der vorgenannten Art wird im folgenden als „Aminoxidverfahren“ bezeichnet. Cellulosefasern und -
10 filamente nach diesem Verfahren erhielten von der BISFA den Gattungsnamen LYOCELL. Die Vorteile des Aminoxidverfahrens gegenüber dem etablierten Viskoseverfahren sind einerseits die deutlich geringere Anzahl an Prozeßstufen sowie andererseits die Tatsache, daß keine umweltgefährdenden Emissionen
15 auftreten. Dies basiert vor allem auf der Verwendung des nicht toxischen Lösungsmittels NMMO, welches mit einer Quote von > 99 % rückgewinnbar ist.

Die Fähigkeit von tertiären Aminoxiden, unter bestimmten Bedingungen natürliche und zum Teil auch synthetische Polymere und Monomere aufzulösen, ist aus der US- 3,447,939 bekannt. Dabei wird auch das N-Methylmorpholin-N-oxid als ein mögliches Lösungsmittel für Proteine vorgestellt. Gegenstand der Patentschrift ist eine Lösung aus einem natürlichen oder synthetischem polymeren oder monomeren Bestandteil mit einem
25 Gewichtsanteil bis zu 70 % in einem der Lösungsmittel N-Methylmorpholin-N-oxid, N-Methylpiperidin-N-oxid, N-Methylpyrrolidin-N-oxid oder N-Methyl-azacycloheptan-N-oxid sowie ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Lösung. Die Lösungsmittel werden in wasserfreier Form eingesetzt und
30 die Herstellung spezieller Formkörper sowie Besonderheiten zur Verfahrensausgestaltung werden nicht vorgestellt.

Daneben wird in der DE 198 41 649 ein Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Lösungen fibrillärer Proteine in

NMMO-Monohydrat sowie deren produktorientierte Verarbeitung vorgestellt. Die in der Natur in großer Zahl vorkommenden und vielfach auf einfache Weise gewinnbaren globulären Proteine sind jedoch ausgeschlossen.

5 [Aufgabe der Erfindung]

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, nach dem proteinhaltige Formkörper in deutlich weniger Prozeßschritten und umweltfreundlicher als bisher herstellbar sind.

- 10 Erfindungsgemäß wird die Aufgabe bei diesem Verfahren dadurch gelöst, daß eine Suspension aus wässrigem NMMO und globulären Proteinen in eine Spinnlösung überführt wird, diese Spinnlösung durch ein Formwerkzeug und durch einen Luftspalt in ein Fällbad extrudiert wird, der Formkörper anschließend
 15 mit wäßriger Flüssigkeit lösungsmittelfrei gewaschen und über bekannte Vernetzungsreaktionen nachgehärtet wird. Eine zusätzliche Stabilisierung über bekannte Verfahren ist möglich.
- Überraschenderweise wurde gefunden, daß globuläre Proteine nach Auflösung in wasserhaltigem NMMO und unter Verwendung
 20 der beim Aminoxidverfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper eingesetzten Ausrüstungen äußerst umweltfreundlich zu Protein-Formkörpern verarbeitbar sind.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man ein globuläres Protein ein, welches über
 25 bekannte Vernetzungsreaktionen, wie zum Beispiel durch Aldehyde und Dialdehyde sowie z.B. auch Aluminiumsulfat, Formamid, Dimethylolharnstoff et al. schon vorvernetzt ist, wobei dann wahlweise die Härtung/Vernetzung der Formkörper nach der Extrusion entfallen kann. Die Vernetzung(en) erfolgen zweckmäßig in Gegenwart von Lewis-Säuren, die als Kataly-
 30 sator für die Vernetzung dienen. Die Vernetzung(en) werden zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 0 und 160 °C durchge-

führt. Die reaktiven Gruppen für die Vernetzung(en) sind nicht nur die Aminoextragruppen und etwa vorhandene Säureamidgruppen, sondern auch die Iminogruppen der Peptidbindung sowie die Oxygruppen des Serins. Daneben sind Vernetzungen durch Schwefelbrücken oder mittels Benzochinon möglich. Durch eine gezielte Vorvernetzung des Proteins wird die Löslichkeit in Wasser und/oder Salzlösung deutlich herabgesetzt ohne die Löslichkeit in NMMO wesentlich zu beeinflussen. Weiterhin hat sich gezeigt, daß die Proteine durch ihre reaktiven Gruppen in der Lage sind, das Lösungsmittel gegen thermische Zersetzungen zu stabilisieren, meßbar z.B. an einer geringeren Verfärbung der Extrusionslösung im Vergleich zu Lösungen von z.B. Cellulose. Offenbar reagieren bekannte Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels, wie z.B. Formaldehyd, mit den reaktiven Gruppen und werden somit weggefangen, so daß sie zu keinen Folgezersetzungsreaktionen mehr zur Verfügung stehen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man der Suspension und/oder der Extrusionslösung zur Eigenschaftsmodifizierung des herzustellenden Formkörpers ein Polysaccharid zu. Nach dieser besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man 0,5 bis 99,5 Masse-%, vorzugsweise 60 - 95 Masse-% an Protein(en) und 0,5 bis 99,5 Masse-%, vorzugsweise 40 - 5 Masse-% an Polysaccharid(en), bezogen auf die Gesamtmasse der gelösten Verbindungen, ein.

Bei der besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Protein ein oder mehrere globuläre Proteine eingesetzt und als Polysaccharid ein oder mehrere Polysaccharide und/oder Polysaccharidderivate, die aus Hexosen mit glycosidischer 1,4- und 1,6-Verknüpfung oder wenigstens teilweise aus Uronsäure(n) aufgebaut sind, vorzugsweise Cellulose. Außer Cellulose können als Polysaccharid wasserunlösliche oder wasserlösliche Homopolysaccharide und/oder Homopolysaccharid-Derivate eingesetzt werden, welche

aus einheitlichen Grundeinheiten bei unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten aufgebaut sind, sowie Heteropolysaccharide, die neben einheitlichen Kettengrundbausteinen noch unterschiedliche, bevorzugt als Seitenkette gebundene Bausteine besitzen. Beispiele für Homopolysaccharide sind Stärken, Pullulan und Hyaluronsäure, Beispiele für Heteropolysaccharide sind Pektin, Algin, Carrageenan, Xanthan, Carubin und Guaran, Beispiele für Homopolysaccharidderivate sind Chitosan, Carboxymethylchitosan, Carboxymethylcellulose oder Celluloseacetat.

Zweckmäßigerweise aktiviert man das gegebenenfalls vorvernetzte Protein und das Polysaccharid vor der Spinnlösungsherstellung. Dies kann durch Quellung in Wasser, in wässrigem NMMO, in flüssigem Ammoniak und/oder mittels eines geeigneten Enzymsystems geschehen.

Neben dem Zusatz eines Polysaccharids zur Suspension und/oder zur Spinnlösung kann man der Suspension und/oder Spinnlösung auch andere, in NMMO - Monohydrat lösliche und/oder darin fein genug dispergierte nieder- und/oder hochmolekulare organische und/oder anorganische Substanzen zusetzen. So ist es beispielsweise möglich, Ruß, Ionentauscher, Metalloxide, -carbide und/oder -sulfate mit geringen Korngrößen der Suspension und/oder der Spinnlösung zuzusetzen, um beispielsweise den Löseprozeß zu beschleunigen und/oder die Lösung anzufärben und/oder die Anfärbbbarkeit zu verbessern und/oder das Schäumen der Lösungen zu reduzieren und/oder die thermische Stabilität der Lösung zu erhöhen und/oder antiseptische und/oder fungizide Wirkungen zu erzielen und/oder die Benetzbarkeit von Oberflächen zu verbessern und/oder um nach der Verarbeitung der Lösungen gewünschte Produkteigenschaften, wie z.B. Farbe und/oder Glanz und/oder Mattigkeit und/oder elektrische Leitfähigkeit und/oder antistatisches Verhalten und/oder sensorische Eigenschaften und/oder verbesserte Licht- und/oder höhere Temperaturbeständigkeit und/oder

poröse Strukturen und/oder beeinflussbare Adsorptions-
und/oder Desorptionseigenschaften und/oder die Nachweisbar-
keit durch und/oder die kontrastverbessernde Wirkung bei
Teilchenbestrahlung und/oder magnetische und/oder optische
5 Eigenschaften und/oder ein spezifisches Stofftrennvermögen
und/oder verbesserte mechanische Eigenschaften zu erzielen.
Zudem lassen sich die Proteine zusammen mit in NMMO-
Monohydrat löslichen synthetischen Polymeren, wie z.B. Po-
ly(N-vinylpyrrolidon), Polyvinylalkohol, oder Polyethylenoxid
10 auflösen. Derartig hergestellte Spinnlösungen lassen sich
erfindungsgemäß durch die bekannten Naß- bzw. Trocken/Naß-
Spinnprozesse umweltfreundlich und in wenigen Prozeßschritten
zu verschiedensten Formkörpern, wie Fasern, Filamente und
Folien verarbeiten. Darüberhinaus sind weitere vielfältige
15 produktorientierte Verarbeitungsverfahren möglich, wie z.B.
durch Scherkoagulation hergestellte Mikrofasern, Fibride und
Vliese. Diese Produkte in ihrer Gesamtheit können ihrerseits
wieder vielfältig genutzt werden.

20 Zur näheren Erläuterung der Erfindung dienen die folgenden
Beispiele.

[Beispiele]

Beispiel 1

25 100 g Zein werden in 250 ml Wasser dispergiert und durch
Zusatz von 2 g Glutaraldehyd und 0,1 g $MgCl_2$ bei 25 °C ver-
netzt. Nach Abpressen auf einen Feuchtegehalt von 50 % wird
das Casein in 430 g 60 %-igem wässrigem NMMO suspendiert.
Als Stabilisator wurden 0,5 g Propylgallat zugesetzt. Diese
30 Suspension wird in einem mantelbeheiztem Knetapparat unter
einem Vakuum von 30 mbar bei einer Temperatur von 90 °C durch
Abdestillieren von 130 g H_2O in eine Spinnlösung überführt.

Durch lichtmikroskopische Untersuchung der Spinnlösung wurde deren Homogenität überprüft, was 15 min nach Beendigung der Destillation gegeben war.

Diese rückstandsfreie Spinnlösung wurde durch eine Düse als
 5 Filamente über einen Luftspalt in ein wässriges Fällbad extrudiert (Spinntemperatur: 80 °C; Lochdurchmesser: 90 µm; Anzahl d. Düsenbohrungen: 150; Luftspalt: 15 mm). Anschließend wurden die Filamente mit dest. H₂O lösungsmittelfrei gewaschen und zu Fasern (40 mm) geschnitten. Diese Fasern
 10 wurden in einer 0,5 %-igen Glutaraldehydlösung unter Zusatz von MgCl₂ bei 25 °C nachgehärtet und anschließend bei 60 °C im Umluftrockenschrank getrocknet.

Beispiel 2

15 50 g Casein werden in 250 ml Wasser dispergiert und durch Zusatz von 1 g Glutaraldehyd und 0,1 g MgCl₂ bei 25 °C vernetzt. Nach Abpressen auf einen Feuchtegehalt von 50 % wird das Casein in 430 g 60 %-igem wässrigem NMMO suspendiert. Zusätzlich werden 25 g (atro) gemahlener Sulfitzellstoff (DP
 20 760) der Suspension zugesetzt. Als Stabilisator wurden 0,5 g Propylgallat zugesetzt. Diese Suspension wird in einem mantelbeheiztem Knetapparat unter einem Vakuum von 30 mbar bei einer Temperatur von 90 °C durch Abdestillieren von 140 g H₂O in eine Spinnlösung überführt. Durch lichtmikroskopische
 25 Untersuchung der Spinnlösung wurde deren Homogenität überprüft, was 15 min nach Beendigung der Destillation gegeben war.

Diese rückstandsfreie Spinnlösung wurde durch eine Düse über einen Luftspalt in ein wässriges Fällbad extrudiert (Spinn-
 30 temperatur: 80 °C; Lochdurchmesser: 90 µm; Anzahl d. Düsenbohrungen: 150; Luftspalt: 15 mm). Anschließend wurde das Faserkabel mit dest. H₂O lösungsmittelfrei gewaschen und zu

Fasern (40 mm) geschnitten und anschließend bei 60 °C im Umluftrockenschrank getrocknet.

Beispiel 3

- 5 75 g Ardein werden in 250 ml Wasser dispergiert und durch Zusatz von 1 g Glutaraldehyd und 0,1 g MgCl_2 bei 25 °C vernetzt. Nach Abpressen auf einen Feuchtegehalt von 50 % wird das Casein in 430 g 60 %-igem wässrigem NMMO suspendiert. Zusätzlich werden 15 g (atro) gemahlener Sulfitzellstoff (DP
- 10 760) der Suspension zugesetzt. Als Stabilisator wurden 0,5 g Propylgallat zugesetzt. Diese Suspension wird in einem mantelbeheiztem Knetapparat unter einem Vakuum von 30 mbar bei einer Temperatur von 90 °C durch Abdestillieren von 125 g H_2O in eine Spinnlösung überführt. Durch lichtmikroskopische
- 15 Untersuchung der Spinnlösung wurde deren Homogenität überprüft, was 15 min nach Beendigung der Destillation gegeben war. Diese rückstandsfreie Spinnlösung wurde durch eine Düse über einen Luftspalt in ein wässriges Fällbad extrudiert (Spinntemperatur: 80 °C; Lochdurchmesser: 90 μm ; Anzahl d.
- 20 Düsenbohrungen: 150; Luftspalt: 15 mm). Anschließend wurde das Faserkabel mit dest. H_2O lösungsmittelfrei gewaschen und zu Fasern (40 mm) geschnitten. Diese Fasern wurden in einer 0,5 %-igen Glutaraldehydlösung unter Zusatz von MgCl_2 bei 25 °C nachgehärtet, und über eine Veresterung in einem wässrigen
- 25 Bad mit 4 % konz. H_2SO_4 und 33 % Ethanol zusätzlich stabilisiert. Anschließend wurden die Fasern bei 60 °C im Umluftrockenschrank getrocknet.

[Patentansprüche]

1. Verfahren zur Herstellung von Proteinformkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß eine Suspension aus wässrigem Aminoxid, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid, und ein
5 oder mehrere vorvernetzte globuläre Proteine in eine Extrusionslösung überführt wird, wobei die Suspension ein Polysaccharid enthält und/oder der Extrusionslösung ein Polysaccharid zugegeben wird, diese Extrusionslösung durch ein Formwerkzeug und durch einen Luftspalt in ein Fällbad
10 extrudiert und der gefällte Formkörper gewaschen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der proteinhaltige Formkörper nachgehärtet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 99,5 Masse-%, vorzugsweise 60 - 95 Masse-% an
15 Protein und 0,5 bis 99,5 Masse-%, vorzugsweise 40 - 5 Masse-% an Polysaccharid, bezogen auf die Gesamtmasse der gelösten Verbindungen, eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polysaccharid ein oder mehrere Poly-
20 saccharide und/oder Polysaccharid-Derivate eingesetzt werden, die aus Hexosen mit glycosidischer 1,4- und 1,6-Verknüpfung oder wenigstens teilweise aus Uronsäure(n) aufgebaut sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polysaccharid ein wasserlösliches
25 Homopolysaccharid oder Heteropolysaccharid oder deren Derivate eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren für die Vernetzungen
30 Lewis-Säuren eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Protein über dessen Amino- und/oder

Amidgruppen und/oder Iminogruppen der Peptidbindung und/oder Oxygruppen des Serins und/oder Cystinbaustein vernetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachhärtung mittels Vernetzung und/oder über eine zusätzliche Stabilisierung durch eine Acetylierung, eine Behandlung mit (Di)Aldehyden, eine Behandlung mit Siliciumhalogeniden, eine mineralische Gerbung, eine Desaminierung und/oder eine Veresterung erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung(en) und/oder die zusätzliche Stabilisierung bei Temperaturen zwischen 0 und 160 °C, vorzugsweise bei 15 bis 60 °C stattfinden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschleunigung des Löseprozesses eine Voraktivierung der globulären Proteine und der Polysaccharide durch Quellung in dafür geeigneten Medien, vorzugsweise in Wasser, in wässrigen Lösungen des NMMO und/oder in flüssigem Ammoniak und/oder durch Behandlung mit geeigneten Enzymsystemen, vorzugsweise mit Hydrolasen, durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Suspension und/oder der Extrusionslösung weitere organische nieder und/oder hochmolekulare Verbindungen und/oder in NMMO-Monohydrat lösliche und/oder darin dispergierte organische und/oder anorganische Substanzen, vorzugsweise Sulfate und/oder andere Salze und/oder Silikate und/oder Ruß und/oder Oxide und/oder Nitride und/oder Carbide zugesetzt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in den hergestellten Lösungen gegebenenfalls vorhandenen niedermolekularen organischen

- Substanzen vorzugsweise in NMMO-Monohydrat gelöste oder darin dispergierte Farbstoffe und/oder Färbereihilfsstoffe und/oder Flammenschutzmittel und/oder üblicherweise zum Schutz gegen eventuell stattfindende Polymerabbauprozesse
- 5 eingesetzte Stabilisatoren und/oder andere, die Anwendungs- und/oder Verarbeitungsbedingungen der hergestellten Lösungen günstig beeinflussende, wie beispielsweise Spinnpräparationen und/oder grenzflächenaktive Substanzen und/oder die Anwendungs- und/oder Gebrauchseigenschaften
- 10 der wiederum daraus hergestellten Produkte verbessernde und/oder beeinflussende Additive, wie z.B. Haftvermittler und/oder reaktive bi- und/oder multifunktionelle Vernetzer und/oder Photosensibilisatoren und/oder biologisch wirksame Substanzen sind.
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die in den hergestellten Lösungen gegebenenfalls vorhandenen und mithin in NMMO-Monohydrat gelösten oder darin dispergierten hochmolekularen organischen Substanzen vorzugsweise synthetische Polymere, wie
- 20 z.B. Poly(N-vinylpyrrolidon), Polyvinylalkohol oder Polyethylenoxid, sind.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die hergestellten Lösungen vorzugsweise auf der Basis bekannter Naß- und Trocken/Naß-
- 25 Spinntechnologien, gegebenenfalls in Kombination mit Multikomponentenspinntechnologien verarbeitet werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die hergestellten Lösungen durch Spinn-, Gieß- oder andere Verformungstechnologien, z.B.
- 30 auf der Basis der Scherkoagulation, verarbeitet werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß aus den Lösungen vorzugsweise mono- und polyfile Filamente, Stapelfasern, Mikrofasern, Vliese,

- Folien, Membrane, Beschichtungen, Filme oder andere Formkörper produziert werden, die alleinig oder in Mischungen zu textilen Flächengebilden für beispielsweise Bekleidungsartikel und Personenschutz, zu Bindefasern für die
- 5 Vliesverfestigung und zur Armierung in Biokompositen und Polymerfolien, von Verstärkungsfasern für faserverstärkte Verbundmaterialien und Composites, für die Herstellung von Lederimitaten, von Papieren, Filtern, Membranen und Adsorptionsmaterialien, von Hygieneartikeln, von Kosmetikzu-
- 10 sätzen und von Materialien zum Wundmanagement sowie von Biomaterialien für künstliche Haut, für Implantate und Prothesen und/oder deren Beschichtung, für das Tissue - engineering sowie für chromatographische Trenn- und Trägermaterialien weiterverarbeitet werden.
- 15 17. Proteinhaltiger Formkörper hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/04436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L89/00 C08L1/02 D01F4/06 D01F2/00 D06M13/123

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L D01F D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 01 45917 A (BECKERS STEFAN DOMINIC ; HENDRIKX ROGER HENRI (BE); DOSS MICHAEL (D) 28 June 2001 (2001-06-28) the whole document ---	1-17
A	US 5 951 933 A (TURBAK ALBIN F ET AL) 14 September 1999 (1999-09-14) the whole document ---	1-17
A	WO 97 07266 A (BARTSCH PETER ; FIRGO HEINRICH (AT); KOELL BERNDT (AT); SEIDL SIGRI) 27 February 1997 (1997-02-27) the whole document ---	1-17
A	DE 198 41 649 A (THUERINGISCHES INST TEXTIL) 27 April 2000 (2000-04-27) cited in the application the whole document ---	1-17
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 2002

Date of mailing of the international search report

12/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/DE 01/04436

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	DE 100 09 034 A (THUERINGISCHES INST TEXTIL) 6 September 2001 (2001-09-06) the whole document ---	1-17
A	US 3 447 939 A (JOHNSON DEE LYNN) 3 June 1969 (1969-06-03) cited in the application the whole document ---	1-17
A	DE 898 792 C (ANTONIO FERRETTI MAILAND ITALI) 3 December 1953 (1953-12-03) the whole document & GB 483 731 A 21 April 1938 (1938-04-21) cited in the application -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/04436

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0145917	A	28-06-2001	DE	19961843 A1	05-07-2001
			AU	1863801 A	03-07-2001
			WO	0145917 A1	28-06-2001
US 5951933	A	14-09-1999	NONE		
WO 9707266	A	27-02-1997	AT	403296 B	29-12-1997
			AT	136795 A	15-05-1997
			WO	9707266 A1	27-02-1997
			AU	6605696 A	12-03-1997
			BR	9606578 A	11-11-1997
			CA	2201608 A1	27-02-1997
			CN	1165545 A	19-11-1997
			DE	59605126 D1	08-06-2000
			EP	0783601 A1	16-07-1997
			JP	10507496 T	21-07-1998
			NO	971632 A	10-04-1997
			US	5795522 A	18-08-1998
DE 19841649	A	27-04-2000	DE	19841649 A1	27-04-2000
DE 10009034	A	06-09-2001	DE	10009034 A1	06-09-2001
US 3447939	A	03-06-1969	BE	703203 A	15-01-1968
			BE	703240 A	15-01-1968
			DE	1694047 A1	30-10-1969
			DE	1694048 A1	05-02-1970
			FR	1546629 A	22-11-1968
			FR	1556993 A	14-02-1969
			GB	1144048 A	05-03-1969
			GB	1144759 A	12-03-1969
			US	3508941 A	28-04-1970
DE 898792	C	03-12-1953	BE	417041 A	
			CH	219102 A	31-01-1942
			CH	219104 A	31-01-1942
			CH	219105 A	31-01-1942
			CH	219106 A	31-01-1942
			CH	219107 A	31-01-1942
			DE	886950 C	20-08-1953
			FR	813427 A	01-06-1937
			GB	483731 A	21-04-1938
			GB	483807 A	21-04-1938
			GB	483808 A	21-04-1938
			GB	483809 A	21-04-1938
			GB	483810 A	21-04-1938
			NL	65289 C	
			NL	70665 C	
			NL	73111 C	
			US	2450889 A	12-10-1948
			US	2338918 A	11-01-1944
			US	2338919 A	11-01-1944
			US	2338920 A	11-01-1944

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/04436

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L89/00 C08L1/02 D01F4/06 D01F2/00 D06M13/123

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L D01F D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
P,A	WO 01 45917 A (BECKERS STEFAN DOMINIC ;HENDRIKX ROGER HENRI (BE); DOSS MICHAEL (D) 28. Juni 2001 (2001-06-28) das ganze Dokument	1-17
A	US 5 951 933 A (TURBAK ALBIN F ET AL) 14. September 1999 (1999-09-14) das ganze Dokument	1-17
A	WO 97 07266 A (BARTSCH PETER ;FIRGO HEINRICH (AT); KOELL BERNDT (AT); SEIDL SIGRI) 27. Februar 1997 (1997-02-27) das ganze Dokument	1-17
A	DE 198 41 649 A (THUERINGISCHES INST TEXTIL) 27. April 2000 (2000-04-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-17
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in der Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. April 2002

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

12/04/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/04436

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	DE 100 09 034 A (THUERINGISCHES INST TEXTIL) 6. September 2001 (2001-09-06) das ganze Dokument ----	1-17
A	US 3 447 939 A (JOHNSON DEE LYNN) 3. Juni 1969 (1969-06-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-17
A	DE 898 792 C (ANTONIO FERRETTI MAILAND ITALI) 3. Dezember 1953 (1953-12-03) das ganze Dokument & GB 483 731 A 21. April 1938 (1938-04-21) in der Anmeldung erwähnt -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 01/04436

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0145917	A	28-06-2001	DE 19961843 A1 AU 1863801 A WO 0145917 A1	05-07-2001 03-07-2001 28-06-2001
US 5951933	A	14-09-1999	KEINE	
WO 9707266	A	27-02-1997	AT 403296 B AT 136795 A WO 9707266 A1 AU 6605696 A BR 9606578 A CA 2201608 A1 CN 1165545 A DE 59605126 D1 EP 0783601 A1 JP 10507496 T NO 971632 A US 5795522 A	29-12-1997 15-05-1997 27-02-1997 12-03-1997 11-11-1997 27-02-1997 19-11-1997 08-06-2000 16-07-1997 21-07-1998 10-04-1997 18-08-1998
DE 19841649	A	27-04-2000	DE 19841649 A1	27-04-2000
DE 10009034	A	06-09-2001	DE 10009034 A1	06-09-2001
US 3447939	A	03-06-1969	BE 703203 A BE 703240 A DE 1694047 A1 DE 1694048 A1 FR 1546629 A FR 1556993 A GB 1144048 A GB 1144759 A US 3508941 A	15-01-1968 15-01-1968 30-10-1969 05-02-1970 22-11-1968 14-02-1969 05-03-1969 12-03-1969 28-04-1970
DE 898792	C	03-12-1953	BE 417041 A CH 219102 A CH 219104 A CH 219105 A CH 219106 A CH 219107 A DE 886950 C FR 813427 A GB 483731 A GB 483807 A GB 483808 A GB 483809 A GB 483810 A NL 65289 C NL 70665 C NL 73111 C US 2450889 A US 2338918 A US 2338919 A US 2338920 A	 31-01-1942 31-01-1942 31-01-1942 31-01-1942 31-01-1942 20-08-1953 01-06-1937 21-04-1938 21-04-1938 21-04-1938 21-04-1938 21-04-1938 12-10-1948 11-01-1944 11-01-1944 11-01-1944

